## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-068057

(43) Date of publication of application: 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14 H05B 33/12 // C09K 11/06

(21)Application number: 11-166107

(71)Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing:

11.06.1999

(72)Inventor: HOSOKAWA CHISHIO

**SAKAI TOSHIO** 

(30)Priority

Priority number: 10165440

Priority date: 12.06.1998

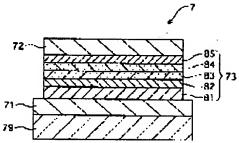
Priority country: JP

### (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent(EL) element securing superior color stability and having long service life and high luminous efficiency.

SOLUTION: In an organic EL element 7, constituted by sandwiching plural organic luminous layers 83, 84 with a positive electrode 71 and a negative electrode 72, the organic luminous layers 83, 84 are laminated such that their ionization potential grows larger from the positive electrode 71 in the direction towards the negative electrode 72. The electron affinity for organic luminous material of at least one of the luminous layers 83, 84 is set at more 2.6 eV, and plural kinds of fluorescent materials having different colors are doped into the organic luminous layers 83, 84. Thereby, electrons and positive holes can be recombined in the organic luminous layers 83, 84, which improves color stability and luminous efficiency, and prolongs the service life of the element.



### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特期2000-68057 (P2000-68057A)

(43)公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	FΙ			テーマコート*(参考)
H05B	33/14		H05B	33/14	Α	, , (2.3)
	33/12			33/12	C	
// C09K	11/06	6 1 5	C 0 9 K	11/06	615	

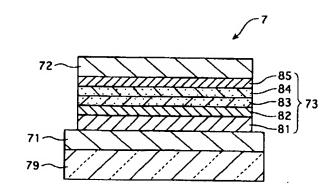
		審查請求	未請求 請求項の数8 OL (全 26 頁)
(21)出願番号	特顧平11-166107	(71)出顧人	000183646 出光興産株式会社
(22)出顧日	平成11年6月11日(1999.6.11)	(72)発明者	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(31)優先権主張番号	<b>特顯平10-165440</b>	(1-7)277	千葉県袖ケ浦市上泉1280番地
(32) 優先日 (33) 優先權主張国	平成10年6月12日(1998.6.12) 日本 (JP)	(72)発明者	酒井 俊男 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地
		(74)代理人	100079083
			弁理士 木下 實三 (外1名)

### (54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

### (57)【要約】

【課題】 優れた色安定性を確保できるとともに長寿命 で高い発光効率を有する有機EL素子を提供する。

【解決手段】 陽極71および陰極72間に複数層の有 機発光層83,84を挟持した有機EL素子7におい て、有機発光層83.84を、陽極71側から陰極72 側に向かってイオン化ポテンシャルが大きくなるように 積層するとともに、発光層83、84の少なくとも一層 の有機発光材料の電子親和力を2.6 e V以上とし、有 機発光層83、84に色系統の異なる蛍光性物質を複数 種類ドーピングする。これにより、電子と正孔とを有機 発光層83、84で再結合させることができるので、色 安定性の向上、発光効率の向上および索子の長寿命化を 図ることができる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極および陰極と、これらの陽極および 陰極間に挟持された複数層の有機発光層とを備えた有機 エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機発光層は、それぞれ有機発光材料により構成されているとともに、少なくとも一層が2.6 e V以上の電子親和力を有する有機発光材料により構成され、かつ、当該有機発光材料のイオン化ポテンシャルが前記陽極側から前記陰極側に向かって大きくなる順に積層され、

前記複数層の有機発光層には、全体で二種類以上の色系 統の異なる蛍光性物質がドーピングされていることを特 徴とする有機エレクトロルミネッセンス案子。

【請求項2】 陽極および陰極と、これらの陽極および 陰極間に挟持された複数層の有機発光層とを備えた有機 エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記有機発光層は、それぞれ電子親和力が2.6 e V以上の有機発光材料により構成され、かつ、当該有機発光材料のイオン化ポテンシャルが前記陽極側から前記陰極側に向かって大きくなる順に積層され、

前記複数層の有機発光層には、全体で二種類以上の色系 統の異なる蛍光性物質がドーピングされていることを特 徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載した有機 エレクトロルミネッセンス素子において、

前記複数層の有機発光層には、第一主色系、第二主色系および第三主色系の三種類の蛍光性物質がドーピングされていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 請求項1から請求項3までのいずれかに 記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、 前記複数層の有機発光層は、陽極側の第一発光層と、こ の第一発光層の陰極側に積層された第二発光層とからな り、

前記第一発光層に第一主色系の蛍光性物質がドーピング され、

前記第二発光層に第二主色系の蛍光性物質がドーピング されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセ ンス素子。

【請求項5】 請求項4に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記第一発光層には、脊色系統の蛍光物質がドーピング され、

前記第二発光層には、緑色系統の蛍光物質がドーピング されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセ ンス素子。

【請求項6】 請求項1から請求項5までのいずれかに 記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、 隣接する有機発光層で、各有機発光層を構成する有機発 光材料間のイオン化ポテンシャルの差が0.2 e V以上 とされていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 請求項1から請求項6までのいずれかに 記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、 隣接する有機発光層で、各有機発光層を構成する有機発 光材料間の電子親和力の差が0.2 e V以下とされてい ることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素 子。

【請求項8】 請求項1に記載した有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記有機発光材料は、金属錯体を含まないことを特徴と する有機エレクトロルミネッセンス素子。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは、陽極および陰極間に 複数層の有機発光層が挟持された構造を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

#### [0002]

【背景技術】電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子(以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。)は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れる等の特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

【0003】このEL素子には、発光材料に無機化合物 を用いてなる無機EL索子と有機化合物を用いてなる有 機EL素子とがあり、このうち、特に、有機EL素子 は、印加電圧を大幅に低くし得る上、小型化が容易であ って、消費電力が小さく、面発光が可能であることか ら、次世代の発光素子として研究開発がなされている。 この有機EL素子の構成については、陽極/有機発光層 /陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子 注入層を適宜設けたもの、例えば、陽極/正孔注入輸送 層/有機発光層/陰極や、陽極/正孔注入輸送層/有機 発光層/電子注入輸送層/陰極等の構成のものが知られ ている。ここで、正孔注入輸送層は、陽極より正孔を注 入し、有機発光層へこれを輸送する機能を有し、電子注 入輸送層は、陰極より電子を注入し、有機発光層へこれ を輸送する機能を有する。また、有機発光層は、正孔と 電子の注入を受ける機能と正孔と電子の再結合により蛍 光を発する機能を有する。

【0004】このような有機EL素子の発光を多色化する方法としては、①赤色、緑色および青色の三種類のカラーフィルタを用いて、有機EL素子から放出される白色発光を三色の光に分けて取り出す方法、②青色の有機発光層の光取り出し側に蛍光層を設け、青色光を色変換して多色化する方法等がある。特に、②の方法は、青色の発光を色変換して利用するため、①の方法よりも効率が高い点で注目されている。しかし、いずれの方法にお

いても、多色化による光取り出し効率の低下は免れないため、高輝度かつ長寿命の有機EL素子が求められている。特に、②の方法では、青緑系のブロードパンド発光を行う有機EL素子、具体的には、200cd(カンデラ)/m² の初期輝度で15000hr以上の寿命を有する有機EL素子が切望されている。

【0006】また、有機EL素子の長寿命化を図る他の方法としては、(3) アルミ錯体からなる単層の有機発光層と、ジアミン化合物からなる正孔輸送層との両方に、それぞれ橙色蛍光性のルブレンをドーピングする方法(特開平7-65958号公報)、(4) アルミ錯体からなる電子輸送性の化合物とジアミン化合物からなる正孔輸送性の化合物との混合物からなる発光層に、ドーパントとしてクマリンおよびルブレンを含有させて、緑色成分および橙色成分を有する発光を得る方法(WO98/08360)が知られている。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、(1)(2)の方法で得られた有機EL素子は、発光が不安定で発光色が変化しやすいという問題があった。特に、

(1) の方法において、第一発光層に用いられて青色発光するアルミ錯体は短寿命であるため、具体的には、初期輝度200cd/m²での半減寿命が5000hrよりも短いため、第一発光層の劣化が速く、これにより、素子自体の寿命も短くなる上、発光色が第一発光層の劣化によって激しく変化することから実用に耐える性能が得られなかった。また、(3) の方法では、正孔輸送層から橙色発光は得られるものの、それ以外の色では十分な発光が得られないため、多色化を図れなかった。

(4)の方法では、4種類の化合物を混合して発光層とするので、均一に作製することが困難であった。そして、(1)~(4)のいずれの方法でも、青緑色系の発光は得られないため、前述した②の方法を採用できないことから、効率よく多色化することができなかった。 【0008】本発明の目的は、多色化を実現でき、か

つ、優れた色安定性を確保できるとともに、長寿命で高

い発光効率を有する有機EL素子を提供することにあ る。

### [0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らが、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、有機発光層を多層化して複数種類の蛍光性物質をドーピングするとともに、電子親和力およびイオン化ポテンシャルに基づいて各有機発光層を構成する有機発光材料を選択して、正孔と電子とを有機発光層で再結合させることで、前記目的が達成されることを見出した。すなわち、前述した

(1) (2) の方法では、正孔が有機発光層から陰極側に通過しやすい構成であり、有機発光層における正孔と電子との再結合が十分に行われにくいため、優れた色安定性および長い寿命が得られず、(3) の方法では、正孔輸送層が電子を注入しにくい構成であり、正孔輸送層での発光が不十分なため、発光効率が低いということを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成させたものである。

【0010】具体的には、本発明は、陽極および陰極と、これらの陽極および陰極間に挟持された複数層の有機発光層とを備えた有機EL素子であって、有機発光層は、それぞれ有機発光材料により構成されているとともに、少なくとも一層が2.6 e V以上の電子親和力を有する有機発光材料により構成され、かつ、当該有機発光材料のイオン化ポテンシャルが陽極側から陰極側に向かって大きくなる順に積層され、複数層の有機発光層には、全体で二種類以上の色系統の異なる蛍光性物質がドーピングされていることを特徴とする。

【0011】ここで、電子親和力とは、真空準位と、有機発光材料である有機ホスト物質の伝導レベルとのエネルギー差に相当するものであり、イオン化ポテンシャルは、真空準位と有機ホスト物質の価電子レベルとのエネルギー差に相当するものである。本発明においては、複数層の有機発光層は、陽極側から陰極側に向かってイオン化ポテンシャルが大きくなるように積層されているため、正孔の有機発光層から陰極側への通過を防止でき、電子と正孔とを有機発光層で再結合させることができるから、素子を高効率に発光させることができるとともに優れた色安定性が得られる。

【0012】また、有機発光層と陰極との間に、他の有機化合物層として電子注入層等を設けた場合、正孔が電子注入層等に通過することがほとんどなくなるので、当該電子注入層等の劣化を防止できるとともに、電子とこれとの量的なパランスを維持できるからこのパランスの崩れによって正孔の通過が促進されることがなくなる。従って、正孔の通過による電子注入層の劣化を防止できるので、素子の長寿命化を図ることができる。さらに、正孔と電子とが再結合して生成する励起状態は、電子と、入層等で生成すると陰極にエネルギーを移しやすいため光にならないが、本発明では、正孔と電子とを有機発光

層で再結合させることができるので、発光効率および色 安定性の向上を実現できる。

【0013】そして、少なくとも一層の有機発光層を構成する有機発光材料の電子親和力が、2.6 e V以上と規定されているため、有機発光層への電子の注入を阻害する電子注入障壁(電子注入レベルと有機発光層の伝導レベルのエネルギーレベル差)を低くできるから、有機発光層への電子の注入を容易にでき、発光効率を高めることができる。この場合、全ての有機発光層が、それぞれ電子親和力が2.6 e V以上の有機発光材料によって構成されていてもよい。

【0014】また、複数層に積層された有機発光層全体に対して複数種類の蛍光性物質がドーピングされているので、色系統の異なる蛍光性物質を適宜選択することで、所望の色の発光が得られる。さらに、有機発光層中に蛍光性物質がドーピングされていると、電子と正孔の再結合により生成された有機ホスト物質(有機発光材料)の励起状態から、蛍光性物質の励起状態にエネルギー移動が起こり、これにより、当該蛍光性物質が発光する。このため、有機発光層を有機ホスト物質と蛍光性物質とで構成することで、有機発光層に注入される正孔と電子との均衡がより良くなり、結果として素子の発光効率や寿命を改善できる。

【0015】この場合、前記複数層の有機発光層には、第一主色系、第二主色系および第三主色系の三種類の蛍光性物質がドーピングされていてもよい。ここで、第一主色系、第二主色系および第三主色系とは、赤色系、緑色系および青色系のいずれかである。これらの三つの色系統の蛍光性物質を有機発光層に適宜添加することで、複数層の有機発光層から白色系の安定した発光が得られるから、カラーフィルタを用いた多色化を容易に行える。

【0016】以上において、前記複数層の有機発光層は、陽極側の第一発光層と、この第一発光層の陰極側に 積層された第二発光層とからなり、第一発光層に第一主 色系の蛍光性物質がドーピングされ、第二発光層に第二 主色系の蛍光性物質がドーピングされていることが望ま しい。

【0017】このように、有機発光層となる第一、第二発光層にそれぞれ蛍光性物質をドーピングすることで、全ての有機発光層に蛍光性物質をドーピングすることになるため、ドーピングしていない有機発光層の発光効率が低下することができる。また、ドーピングしていない有機発光層は駆動劣化が速い場合があり、この層の劣化を引き金として有機EL素子全体の劣化の進行が速まるおそれがあることができるから、全ての有機発光層に蛍光性物質をドーピングすることで、素子全体の劣化の進行を遅らせることができるから、一層の長寿命化を実現できる。

【0018】この場合、第一発光層には、青色系統の蛍光物質がドーピングされ、第二発光層には、緑色系統の蛍光物質がドーピングされていてもよい。このようにすれば、青緑色、緑味を帯びた青色、および、青みを帯びた緑色のいずれかの色の発光が得られるため、発光を蛍光層により色変換して多色化する場合に所望の色の光を効率よくつくり出すことができる。

【0019】以上において、隣接する有機発光層で、各有機発光層を構成する有機発光材料間のイオン化ポテンシャルの差が0.2 e V以上とされていることが望ましい。このようにすることで、陽極側となる有機発光層に効率よく正孔を留めることができるので、発光効率を一層向上させることができる。さらには、全ての有機発光材料は、金属錯体でないことが好ましい。これは、金属錯体は短寿命なものがあるため、避けることが好ましいからである。

【0020】また、隣接する有機発光層で、各有機発光層を構成する有機発光材料間の電子親和力の差が0.2 e V以下とされていることが望ましい。このようにすることで、有機発光層間の電子親和力の差を小さくでき、陰極側の有機発光層から陽極側の有機発光層への電子注入障壁を小さくできるので、電子が注入されにくい陽極側の有機発光層への電子の注入が容易になるから、発光効率を高めることができる。

### [0021]

### 【発明の実施の形態】〔1〕有機発光層

### (A) 有機発光材料(有機ホスト物質)

本発明の有機EL索子においては、有機発光材料からな る有機発光層を積層して多層化するとともに、これらの 有機発光層に全体で二種類以上の色系統の蛍光性物質を ドーピングする。すなわち、複数種類の色系統の蛍光性 物質を有機発光層に適宜添加する。この有機発光層の構 成成分の一つである有機ホスト物質としては、正孔およ び電子の注入が可能であって、正孔および電子が輸送さ れて再結合して蛍光を発する機能を有し、電子親和力が 2. 6 e V以上のものあれば特に制限されず、様々な有 機化合物を用いることができる。すなわち、一般に、陰 極を構成する金属の仕事関数は3.0 e V以上であり、 また電子注入輸送層の伝導レベルも3.0gV程度であ る場合が多い。このため、有機発光層中のホスト物質の 電子親和力を2. 6 e V以上とすることにより、前記の 電子注入障壁を低くし、これにより有機発光層への電子 の注入を容易にし、発光効率を高めることができる。こ の有機ホスト物質の電子親和力は、2.6 e V~3.2 e Vの範囲にあることが特に好ましく、陰極に最も近い 有機発光層のホスト物質の電子親和力は、2.8~3. 1 e Vの範囲にあることが長寿命化の点で好ましい。

【0022】また、有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルは、5.4~6.0eVの範囲にあることが、有機発光層への正孔の注入を容易にし、無理な電圧がかから

なくなるため長寿命化の点で好ましい。

【0023】このような有機ホスト物質としては、例えば一般式(I)で表されるジスチリルアリーレン誘導体

の中から選ぶことができる。

[0024]

【化1】

【0025】ここで、一般式(I)において、k、mおよびnはそれぞれ0または1であり、かつ、(k+m+n)  $\geq$  1である。式中×およびYは、それぞれ独立に置換または無置換の炭素数6~20のアリール基を示す。また、式中、R1~R12、R3、R4、R9、R10、R3、R4、R9、R10、はそれぞれ独立に水素原子数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数6~18のアリールオキシ基、炭素数6~20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子、または、

[0026] [化2]

$$-cH=c < X$$

【OO27】を示す。ここで、XおよびYが表す炭素数 6~20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル 基、ピフェニル基、ターフェニル基、アントラニル基、 フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基等が挙げ られる。また、置換基としては、例えば、メチル基、エ チル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル 基、iープチル基、secープチル基、tープチル基、 i-ペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n ーヘキシル基、i-ヘキシル基等の炭素数1~6のアル キル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、 i -プロポキシ基、n - ブチルオキシ基、i - ブチルオ キシ基、sec-ブチルオキシ基、i-ペンチルオキシ 基、tーペンチルオキシ基、nーヘキシルオキシ基等の 炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチル オキシ基等炭素数6~18のアリールオキシ基、フェニ ル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ 基、シアノ基、ニトロ基、水酸基或いはフッ素、塩素、 臭素、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。これ らの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。 [0028] [ 27 R1 ~R12 R3' R4' R9' R<sup>10'</sup> R<sup>3"</sup> R<sup>4"</sup> R<sup>9"</sup> R<sup>10"</sup> が表す炭素数 1~ 6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プ ロピル基、iープロピル基、nーブチル基、iーブチル 基、secーブチル基、tーブチル基、iーペンチル 基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル 基、;-ヘキシル基等が挙げられる。炭素数1~6のア

ルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、nープロポキシ基、iープロポキシ基、nーブチルオキシ基、iープチルオキシ基、iーペンチルオキシ基、nーヘキシルオキシ基等が挙げられる。炭素数6~18のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられ、炭素数6~20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。また、アミノ基は、-NH2を示し、アルキルアミノ基は、-NH2を示し、アルキルアミノ基は、-NR2(Rは炭素数1~6のアルキル基)を示し、アリールアミノ基は、-NHAr、-NAr2(Arは炭素数6~20のアリール基)を示す。

【0029】また、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子等が挙げられる。さらに、一般式 (I)において、k=1、m=n=0の場合には、 $R^1$  と $R^2$ 、 $R^3$  と $R^4$  、 $R^5$  と $R^6$  、 $R^7$  と $R^8$  、 $R^9$  と  $R^{10}$ 、 $R^{11}$  と $R^{12}$ のうち、少なくとも一つは、互いに結らして、飽和或いは不飽和の5 員環または6 員環を形成してもよい。その場合へテロ原子 (N, O, S)を介して環形成してもよい。これの具体的な例としては、 $R^1$  と $R^2$  、 $R^9$  と $R^{10}$ 、 $R^5$  と $R^6$  がそれぞれ不飽和6 員環を形成する場合は、

[0030]

[化3]

$$X = HC - CH = C < X$$

【0031】等が挙げられる。 $R^7$  と $R^8$  がヘテロ原子 Oを介し、飽和5 員環を形成し、 $R^{11}$ と $R^{12}$ がヘテロ原子 Nを介し、飽和5 員環を形成し、 $R^3$  と $R^4$  、 $R^9$  と  $R^{10}$ が、飽和6 員環を形成する場合は、

[0032]

[化4]

$$X = HC - HC - HC - CH = C < X$$

【0033】等が挙げられる。さらに、一般式(1)に おいて、k=m=1, n=0の場合には、下記のように 一般式は表される。

[0034] 【化5】

$$X$$
  $C = CH$   $R^{1}$   $R^{2}$   $R^{3}$   $R^{4}$   $R^{3'}$   $R^{4'}$   $R^{5}$   $R^{6}$   $CH = C$   $X$ 

[0035] (act, R1 ~R12, R3, R4, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup> は前記と同じである。) R<sup>1</sup> とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> ŁR4 R3 ŁR4 R5 ŁR6 R7 ŁR8 R9 Ł R<sup>10</sup>、R<sup>9'</sup>とR<sup>10'</sup>、R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は、互いに結合して飽 和或いは不飽和の5員環または6員環を形成していて も、或いは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテ 口原子(N.O.S)を介して環を形成してもよい。 <sup>5</sup>、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>は互いに結

合して飽和或いは不飽和の5員環または6員環を形成し ていても、或いは、形成していなくてもよい。その場 合、ヘテロ原子(N.O,S)を介して環を形成しても よい。これらの具体的な例としては、 $R^2$  と $R^3$  、 $R^{10}$ と $R^{9'}$ 、 $R^{4'}$ と $R^{5}$  がそれぞれ飽和5員環を形成する場 合は、

[0037] 【化6】

$$CH_{2} CH_{2} CH_{2}$$

【0038】等が挙げられる。R4とR3、R10とR9、 が飽和6員環を形成する場合は、

[0039] 【化7】

$$X$$
  $C = HC - O - OH - CX$ 

【0040】等が挙げられる。R10が [0041]

【化8】

【0042】であり、R<sup>9</sup>が水素の場合で5員環を形成 する場合は、

[0043] 【化9】

$$X \subset HC \longrightarrow CH = C \subset X$$

【0044】等が挙げられる。さらに一般式(1)にお いて、k=m=n=1の場合には、下記のように一般式 は表される。

[0045] 【化10】

【0046】(ここで、R1 ~R12 R3', R4',

R9', R10', R3", R4", R9", R10"は前記と同

じである。)

R1 とR2、R3 とR4、R3 とR4、R3"とR4"、R5 とR6、R7 とR8、R9とR10、R9 とR10'、R9"とR10'、R 9" とR10"、R11とR12は、互いに結合して飽和或いは不飽和の5負環または6負環を形成していても、或いは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子(N.O.S)を介して環を形成してもよい。

O. S) を介して環を形成してもよい。これらの具体的な例としては、 $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10^{\prime\prime}}$ ,  $R^{11}$ が、

[0048]

【化11】

【0049】であり、各々の不飽和の6員環を形成し、 R<sup>3'</sup>、R<sup>4'</sup>がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成す る場合は、

[0050]

【化12】

【0051】等が挙げられる。また、XとYは置換基と結合して置換または無置換の飽和5員環または飽和6員環を形成してもよい。具体的な飽和5員環または6員環を有するスチリル化合物としては、XとYが飽和5員環

を形成する場合は、k=m=1, n=0の場合を例にして示すと、

[0052]

【化13】

【0053】等が挙げられ、XとYが飽和6員環を形成する場合は、

[0054]

【化14】

【0055】等が挙げられる。本発明においては、有機 発光層のガラス転移温度は75℃以上であることが好ま しい。このような有機ホスト化合物としては、中央のポ リフェニル骨格がすべてパラ位で結合した、一般式(I

1)

[0056]

【化15】

$$\begin{array}{c} X \\ Y \\ C \\ = CH \\ R^{3} \\ R^{4} \\ R^{3} \\ R^{4} \\ R^{3} \\ R^{4'} \\ R^{3'} \\ R^{4'} \\ R^{3'} \\ R^{4'} \\ R^{3'} \\ R^{4'} \\ R^{3'} \\ R^{4'} \\ R^{3} \\ R^$$

【0057】 (式中、 $R^1\sim R^{12}$   $R^3$   $R^4$   $R^9$   $R^{10}$   $R^3$ "  $R^4$ "  $R^9$ "  $R^{10}$ " X Y k m および n は前記と同じである。)で表される化合物の中から選ぶのが望ましい。上記一般式(I)で表されるスチリル化合物は、種々の公知の方法によって製造するこ

とができる。具体的には、次の3つの方法が挙げられ る。

〔方法 1〕

一般式 (a)

[0058]

【化16】

$$(RO)_{2}PH_{1}C$$

$$R^{7}$$

$$R^{8}$$

$$R^{9}$$

$$R^{10}$$

$$R^{9}$$

$$R^{10}$$

$$R^{10}$$

$$R^{10}$$

$$R^{10}$$

$$R^{10}$$

$$R^{10}$$

$$R^{10}$$

$$R^{10}$$

【0059】 (式中、k、mおよびnはそれぞれ0または 1 であり、且つ、 $(k+m+n) \ge 1$  である。また、 $R^1 \sim R^{12}$ ,  $R^3$ ',  $R^4$ ',  $R^9$ ',  $R^{10}$ ',  $R^{3}$ ',  $R^4$ '',  $R^9$ '',  $R^{10}$ '' は前記と同じであり、Rは炭素数  $1 \sim 4$  のアルキル基またはフェニル基を示す。)で表されるホスホン酸エステルと、一般式(b)

[0060]

【化17】

$$x c=0$$
 --- (b)

【0061】(式中、X. Yは前記と同じである。)で表されるカルボニル化合物を塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittigーHorner反応)により合成することができる。

〔方法2〕

一般式 (c)

[0062]

【化18】

OHC 
$$R^{3}$$
  $R^{4}$   $R^{3'}$   $R^{4'}$   $R^{3''}$   $R^{4''}$   $R^{5}$   $R^{6}$   $R^{5}$   $R^{6}$   $R^{7}$   $R^{8}$   $R^{9}$   $R^{10}$   $R^{9'}$   $R^{10'}$   $R^{9'}$   $R^{10}$   $R^{11}$   $R^{12}$ 

【0063】(式中、k、mおよびnはそれぞれ0または 1 であり、且つ、 $(k+m+n) \ge 1$  である。また、 $R^1 \sim R^{12}$ ,  $R^3$ ',  $R^4$ ',  $R^9$ ',  $R^{10}$ ',  $R^{3}$ ",  $R^{4}$ ",  $R^{9}$ ",  $R^{10}$ " は前記と同じである。)で表されるジアルデヒド化合物と一般式(d)

[0064]

【化19】

【0065】(式中、X, Yは前記と同じであり、Rは一般式(a)の場合と同じである。)で表されるホスホン酸エステルを塩基存在下で縮合する方法(Wittig反応またはWittigの一Horner反応)により合成することができる。この合成で用いる反応溶媒としては、炭化水素、アルコール類、エーテル類が好ましい。具体的には、メタノール;エタノール;ブタノール;2ーメトキシエタン;ピス(2ーメトキシエチル)エーテル:ジオキサン:テトラヒドロフラン;トルエシドン・カージメチルホルムアミド; Nーメチルピロリドン・1、3ージメチルー2ーイミダゾリジノン等も好ましく用いられる。特に、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシドが好適である。

【0066】また、縮合剤としては苛性ソーダ、苛性カ

リ、ナトリウムアミド、水素化ナトリウム、nープチルリチウム、さらにはナトリウムメチラート、カリウムー
tープトキシド等のアルコラートが好ましく、特に、nープチルリチウム、カリウムーtープトキシドが好ましい。反応温度は、用いる反応原料の種類等により異なり、一義的に定めることはできないが、通常は0℃~約100℃までの広範囲を指定できる。特に好ましくは0℃~空温の範囲である。

〔方法3〕

一般式(e)

[0067]

【化20】

【0068】(式中、X, Y,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ または $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ は前記と同じである。) で表されるプロモ体を $M_8$ と反応させて調製したグリニヤール試薬と、一般式 (f)

[0069]

【化21】

$$Br \xrightarrow{R^3} R^4 \xrightarrow{R^{3'}} R^{4'} \xrightarrow{R^{3''}} R^{4''}$$

$$R^9 \xrightarrow{R^{10}} R^{9''} \xrightarrow{R^{10''}} R^{10''}$$

【 O O 7 1 】カップリングに用いる遷移金属錯体触媒としては、ニッケル触媒、パラジウム触媒が好適であり、NiCl2(dppp)(東京化成)、 [NiCl2(PPh3)2〕や、PdcL2(dppf)、Pd(PPh3)4等が用いられる。反応溶媒としては、脱水したジエチルエーテル、THF、ジーnープロピルエーテル、ジーnーブチルエーテル、ジーiープロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジオキサン、ジメトキシエタン(DME)等を用いることができる。

【0072】望ましくは、ジエチルエーテル或いはTHFがよい。以下に、本発明で用いられる上記スチリル化合物の具体例(1)~(62)を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0073] 【化22】

(1) 
$$\bigcirc$$
 C=CH- $\bigcirc$  CH= $\bigcirc$  CH= $\bigcirc$ 

【0074】 【化23】

[0075]

[0076]

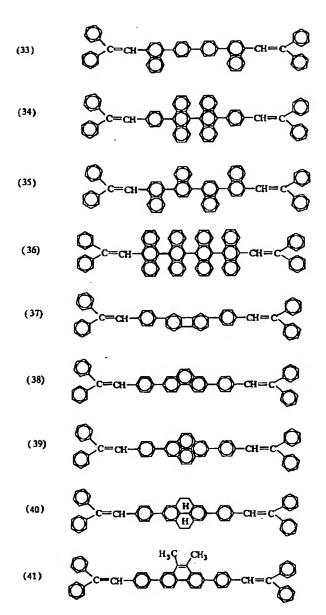
【化25】

[0077]

【化26】

【化27】

[0078]



[0079]

【化28】

[0080]

【化29】

[0081]

【化30】

【0082】本発明においては、前述した機能を有するものであれば、前記ジスチリルアリーレン誘導体に限らず、他の有機ホスト物質であってもよい。例えば、ピスアントラセン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジスチリルアミン誘導体、ジアミン誘導体、トリアミン誘導体、オリゴマーアミン等であってもよい。しかし、発光効率の点で、ジスチリルアリーレン誘導体を用いるのが好ましい。また、各有機発光層は、一種類の有機ホスト物質で構成してもよく、或いは、二種以上の有機ホスト物質を組み合わせて構成してもよい。

【0083】このような有機ホスト物質(有機発光材料)としては、半減寿命の長い、具体的には、5000 hr以上のものを用いることが好ましい。すなわち、半減寿命が短い有機ホスト物質を用いると、当該有機ホスト物質を用いると、当該有機ホスト物質を含む有機発光層自体の寿命が短くなるため、その有機発光層中の蛍光性物質の発光が減少して(劣化して)発光色が変化したり、素子全体の寿命が短くなったり、正孔および電子のバランスが崩れて加速度的に劣化 が進行したりするおそれが生じる。なお、各有機発光層の半減寿命を確認する場合には、測定対象以外の有機発光層を除いて測定対象となる所定の有機発光層のみを設けた有機EL素子に対し、初期輝度200cd/m²で寿命試験を行えばよい。この寿命試験は、一般的には、乾燥した不活性気体下で連続定電流駆動にて行い、輝度が半減するまでの時間を測定する。また、有機発光材料のガラス転移点温度としてはTg>100℃が好ましい。従来用いられている材料としてTg<100℃のものがあるが、これらは駆動下で色変化が生じ、また、高温保存下でも色変化が生じる虞れがある。

### 【0084】(B)有機発光層の層構成

本発明の有機EL素子においては、前述したように、少なくとも一層の有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力を2.6 e V以上とするが、各有機発光層への電子の注入性をさらに改善して発光効率を上げるためには、ホスト物質の電子親和力が、陽極から陰極に向かって大きくなるように有機発光層を積層配置することが

好ましい。

【0085】このような配置としては、具体的には、例えば、陽極に隣接する発光層のホスト物質として、電子親和力が2.7eVの9.10ージ〔4ー(2.2'ージフェニルピニルー1ーイル)フェニル〕アントラセン(以下、DPVDPANと略記する場合がある。構造する発光層のホスト物質として、電子親和力が2.82eVの4,4'ーピス(2,2ージフェニルピニル)ー2'.7'ージフェニルー4'.5',9'.10'ーテトラヒドロピレン(以下、DPVDPTHPyと略記する場合がある。構造式は前記(40))や、電子親和力が2.80eVの4,4'ーピス(2,2ージフェニルピニル)ーターフェニレン(以下、DPVTPと略記力が2.80eVの4,4'ーピス(2,2ージフェニルピニル)ーターフェニレン(以下、DPVTPと略記する場合がある。)を用いる構成が挙げられる。

【0086】このようにホスト物質の電子親和力が陽極から陰極に向かって大きくなる配置において、有機発光層への電子の注入性をさらに改善して発光効率を上げるためには、隣接するホスト物質の電子親和力の差を0.2 e V以下とするのが好ましい。このような配置としては、具体的には、前述した例を挙げることができる。

【〇〇87】次に、有機発光層を構成する各有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルの相互関係について説明する。一般に、有機物では、正孔の方が電子より移動度が高いため、有機発光層内で電子と再結合しなかった正孔は、そのまま陰極へ透過し、発光に寄与しない。このため、発光効率を上げるには、正孔をできるだけ有機発光層中にとどめ、電子と正孔の再結合確率を高める必要がある。このためには、正孔が陽極から陰極に移動する際のエネルギー障壁を作ることが効果的である。

【0088】本発明では、有機発光層中の有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルが陽極に近い層から陰極側に向かって大きくなるように有機発光層を配置する。このような配置とするには、イオン化ポテンシャルの異なる有機ホスト物質を用いればよく、例えば、陽極に隣接する発光層の有機ホスト物質として、イオン化ポテンシャルが5.60eVのDPVDPANを用い、この発光層に隣接する発光層(第二発光層)のホスト物質として、イオン化ポテンシャルが5.86eVのDPVDPTHPyや、イオン化ポテンシャルが5.96eVのDPVTPを用いる構成が挙げられる。

【0089】有機EL素子の発光効率を上げるためには、ホスト物質のイオン化ポテンシャルを前述したように配置すればよいが、このような配置においては、隣接するホスト物質のイオン化ポテンシャルの差が0.2 e V以上であることがより好ましい。このように配置することで、正孔が有機発光層中にとどまる確率がさらに高まり、発光効率がさらに向上する。このようにイオン化ポテンシャルの差を0.2 e V以上とした配置としては、例えば、前述したような有機ホスト物質の配置を挙

げることができる。

【0090】次に、各有機発光層を構成する有機ホスト物質のエネルギーレベルの関係を、図面に基づいて説明する。一般に、有機EL素子は、有機発光層へのキャリア(正孔と電子)の注入、輸送、再結合、蛍光の発生という一連の過程を経て発光にいたる。図1は、有機発光層が一層からなる従来の有機EL素子のエネルギーレベルの位置関係を示している。図1において(図2、図3についても同様に)、電子注入レベル1は有機発光層の伝導とではでする場合は電子輸送層の伝導をでは、有機発光層に直接陰極が接する場合はで、不過発光層に直接陰極が接する場合は正孔輸送層の価電子レベルを意味し、有機発光層に直接陽極が接する場合は陽極を構成する金属のフェルミレベルに対応する。

【0091】図示しない陽極および陰極間に電圧を印加することにより、電子注入レベル1から有機発光層の伝導レベル3へ電子が注入され、一方正孔注入レベル2からは、有機発光層の価電子レベル4へ正孔が注入される。有機発光層に注入された電子と正孔は、有機発光層中で再結合し、生成された励起状態よりホスト物質が発光する。このとき、有機発光層中に蛍光性物質がドーピングされていると、電子と正孔の再結合により生成されたホスト物質の励起状態よりドーパントの励起状態にエネルギー移動が起こりドーパントが発光する。

【0092】図2および図3は、本発明の有機EL索子 の有機発光層における好ましいエネルギーレベルの位置 関係の一態様を示したものである。ここでは、陽極や正 **孔輸送層等に隣接する有機発光層として第一発光層を、** 陰極や電子輸送層等に隣接する有機発光層として第二発 光層を設けている。また、図2および図3において、真 空準位と伝導レベル31(第一発光層の伝導レベル)と のエネルギーレベルの差、或いは真空準位と伝導レベル 32(第二発光層の伝導レベル)とのエネルギーレベル の差が電子親和力に相当する。図2に示すように、電子 親和力が大きいホスト物質を使用することにより、有機 発光層への電子注入障壁52が小さくなり、有機発光層 への電子の注入が容易になって発光効率が向上する。ま た、図2から、第二発光層の電子親和力よりも第一発光 層の電子親和力の方が小さくなる構成を採用すること で、第二発光層への電子の注入がスムーズに行われるこ とが考えられる。

【0093】さらに、第一発光層と第二発光層との間の 電子親和力の差を小さくすることで、第二発光層から第 一発光層への電子注入障壁51が小さくなり、第一発光 層への電子の注入が容易になり、発光効率が向上する。 このような理由から、少なくとも一層の有機発光層を構 成するホスト物質の電子親和力を2.6 e V以上とする とともに、陽極側から陰極側に移るにつれて各ホスト物 質の電子親和力が高まるように有機発光層を配置する態様、そして、各ホスト物質の電子親和力の差が0.2 e V以下である態様を好ましい態様とした。

【〇〇94】一方、本発明においては、各有機発光層を

構成するホスト物質間のイオン化ポテンシャルについて

も、陽極側から陰極側に移るにつれて該ホスト物質のイ オン化ポテンシャルが高まるように配置することを好ま しい態様とした。すなわち、図2に示すように、正孔注 入レベル2、第一発光層の価電子レベル41および第二 発光層の価電子レベル42の順でエネルギーレベルを低 下させる(イオン化ポテンシャルを高める)ことにより 各発光層に注入された正孔がそのまま陰極へ通過しない ように、発光層に正孔をとどめ、発光層中で電子と再結 合させることができるからである。特に、正孔注入障壁 62に相当するイオン化ポテンシャルの差をO.2eV 以上とすることで、第一発光層中に効率よく正孔をとど めることができ、発光効率を向上させることができる。 【0095】図3も、本発明の有機EL素子の有機発光 層における好ましいエネルギーレベルの位置関係の一態 様を示したものである。図2と図3とでは、第一、第二 発光層は、イオン化ポテンシャルに関しては同様の関係 にあるが、電子親和力の関係が異なる。 すなわち、図3 の場合、第二発光層の電子親和力は第一発光層よりも低 い。このため、第二発光層を構成する有機ホスト物質の 電子親和力を2.6 e V よりも格段に高めることが難し く、電子注入障壁52が図2の場合よりは大きくなる可

### 【0096】(C)蛍光性物質

2の構成の方が好ましい。

一方、有機発光層を構成するもう一つの成分である蛍光性物質は、有機EL素子の効率および寿命を向上させるために、有機発光層に添加 (ドープ) されるものである。この蛍光性物質は、有機発光層において、電子と正孔の再結合により生成されたホスト物質の励起状態から蛍光性物質の励起状態へエネルギーが移動することによって発光する。

能性が高い。この場合、図2の場合程には電子注入性が 改善されない。従って、本発明においては、図3より図

【0097】この蛍光性物質は、正孔と電子の再結合に 応答して発光できるものであれば特に制限されず、例えば公知の蛍光色素等を用いることができるが、そのエネルギーギャップ (価電子レベルと伝導レベルのエネルギー差) が、有機ホスト物質のエネルギーギャップより小さいものを選ぶことが肝要である。それは、有機ホスト物質の励起状態から、蛍光性物質 (ドーパント) の励起状態へ効率よくエネルギー移動が生じるようにするためである。

【0098】このような蛍光性物質としては、例えば、ペリレン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体、スチルペン誘導体、トリスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体等を挙げることができる。この

中では、ジスチリルアリーレン誘導体を好ましく用いることができ、この誘導体の例として、ジフェニルアミノ ピニルアリーレンを挙げることができる。

【0099】本発明においては、このような蛍光性物質から色系統が異なる二種以上を選択し、選択した蛍光性物質を、複数層の有機発光層のうち少なくともいずれか一つの層にドーピングする。例えば、有機発光層が、陽極側の第一発光層と陰極側の第二発光層との二層からなり、蛍光性物質として、第一主色系、第二主色系および第三主色系の三種類の蛍光性物質から適宜選択して用いる場合、蛍光性物質と有機発光層との好ましい組み合わせとして、次の表1に示す組み合わせを挙げることができる。

[0100]

【表1】

	添加する蛍光性物質の色系統			
No.	第一発光層	第二発光層		
1	第一主色系	第二主色系		
2	第一主色系	なし		
	第二主色系			
3	第一主色系	第二主色系		
	第三主色系			
4	第一主色系	第二主色系		
		第三主色系		
5	第一主色系	第三主色系		
	第二主色系			
6	第三主色系	第一主色系		
		第二主色系		

【0101】表1に示した組み合わせのうち、第一、第二発光層の両方に蛍光性物質を添加したNo. 1. 3. 4. 5. 6の組み合わせは、長寿命化および高効率化を実現できるため、特に好ましい。

【0102】ここで、第一主色系、第二主色系および第三主色系とは、前述した通り、赤色系、緑色系および青色系のいずれかである。すなわち、これらの三色系統の蛍光性物質を添加した場合には、白色系の発光とないは、青色系がはは色系の蛍光性物質を添加した場合には、なり、赤色系がよび、青みを帯びた骨色、および、青みを帯びた場合には、橙色、黄色および黄味を帯がた場合には、橙色、黄色および黄味を帯がたなり、赤色系および黄味を帯がたなり、赤色系がよび、青色系光性物質を用いた場合には、紫色やピンク色等の発光性物質を用いた場合には、紫色やピンク色等の発光を物質を利いた場合には、紫色やピンク色等の発光をかられる。なお、青緑色(青色系)の蛍光性物質を添加し白味発光を得てもよい。また、発光色の色調は、蛍光性物質の添加量の調整、或いは、第一、第二発光層の膜厚の調整等を行うことにより所望の色調に設定できる。

【 0 1 0 3 】各有機発光層における有機ホスト物質と蛍 光性物質との構成比率は、発光効率や素子の寿命を考慮 して適宜選択すればよいが、有機ホスト物質と蛍光性物 質が重量比として100:1~10:1となるように添加することが好ましい。このような蛍光性物質は有機発光層中に均一に分散させることが好ましく、例えば、蛍光性物質および有機ホスト物質の混合物により有機発光層を構成してもよく、或いは、有機ホスト物質と蛍光性物質とを所定の比で共重合させて、この共重合体により有機発光層を構成してもよい。

### 【0104】〔2〕有機EL素子の構成

### (A) 案子構成

本発明の有機EL索子の層構成については特に制限はなく、各種の態様があるが、基本的には、一つの電極(陽極と陰極)間に、2層以上の有機発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、有機化合物層として正孔注入輸送層や電子注入層を介在させればよい。透明基板上に形成される有機EL索子の層構成の例としては、以下のようなものがある。

①陽極/有機発光層(2層以上)/陰極

②陽極/正孔注入層/有機発光層(2層以上)/陰極 ③陽極/有機発光層(2層以上)/電子注入層/陰極 ④陽極/正孔注入層/有機発光層(2層以上)/電子注入層/

④陽極/正孔注入層/有機発光層 (2層以上)/電子注入層/陰極

⑤陽極/正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層 (2層以上)/電子注入層/陰極

【0105】これらの①~⑤の構成において、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層等の有機化合物層は、後立る機能を有するものであれば、特に制限はない。機能を有機発光層間には、これら二層の有機発光層間には、これら二層の有機発光層を構成する各有機発光層とこの有機発光層とこの有機発光層とこの有機発光層とこの有機発光層とこの有機発光層を構成する材料とを混合した層を構成する有機発光層間に別の機能の層、が発生の過程を表示を構成においては、透明基板上に陽極から順に積層して素子を作製することができ、或いは、陰極まで積層して素子を作製することもでき、或いは、陰極まで積層して素子を作製することもでき、或いは、陰極側から順に積層して素子を作製することができることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来

機E L 素子に慣用されているもの、例えば、ガラスやプラスチックからなるものを採用できる。この場合、透明性を有する透明基板を用いることで、当該透明基板を通じて光を取り出すことができる。また、陽極および/または陰極に透明性の材料を使用することにより、透明基板の反対側から光を取り出すようにしてもよい。

### 【0106】(B)正孔注入輸送層

正孔注入輸送層(正孔注入層,正孔輸送層)は、陽極より正孔を注入し、発光層へ伝達する機能を有するものであり、この層への電子の注入は考慮されていないことから、電子は注入されにくい。従って、正孔注入輸送層に 蛍光性物質をドーピングしても、発光効率は極めて低く、素子の発光効率への寄与は極めて少ない。

【0107】正孔を伝達する機能としては、104~106 V/cmの電界印加時に10-6cm2 /V・s以上の正孔移動度を有するものが好適である。また、必要に応じて、正孔注入層と正孔輸送層を重ねることも可能である。このような正孔注入輸送層に用いられる材料としては、例えば一般式(III)

[0108]

【化31】

【0109】で表される化合物を挙げることができる。一般式(III)において、Q<sup>1</sup> およびQ<sup>2</sup> は、それぞれ窒素原子および少なくとも3個の炭素環(それらの少なくとも1個は、フェニル基等の芳香族環である。)を有する基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、Gはシクロアルキレン基、アリーレン基または炭素一炭素結合からなる連結基を示す。

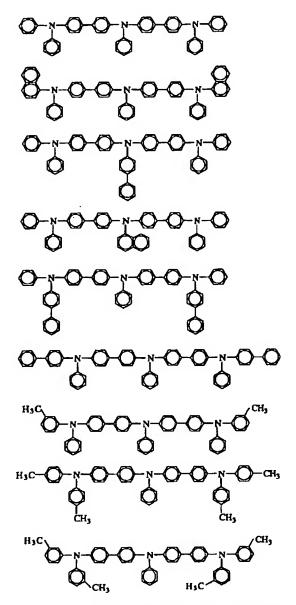
【0110】本発明においては、正孔注入輸送層の材料としては、上記一般式(III)で表される化合物において、アリールアミンを3個以上直鎖状または分岐状に連結したオリゴマーアミンの中から選ぶのが好ましい。このような化合物としては、例えば一般式(IV)

[0111]

【化32】

【0112】(式中、R<sup>13</sup>~R<sup>17</sup>は、それぞれアルキル基、アルコキシ基またはフェニル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。また、置換基がフェニル基の場合は、置換される基と縮合し、ナフチル基を形成してもよい。)で表されるものが挙げられ、その具体例としては、以下のもの等を挙げることができる。

[0113] [化33]



【 O 1 1 4 】これらの正孔注入輸送材料は、単独で用いてもよく、或いは、二種以上を組合せて用いてもよい。 【 O 1 1 5 】 ( C ) 電子注入層

電子注入層(電子注入輸送層)は、陰極より注入された 電子を有機発光層へ伝達する機能を有するものであり、 その材料としては、従来公知の電子伝達化合物の中から 任意に選ぶことができる。具体的には、8-ヒドロキシ キノリンまたはその誘導体の金属錯体、或いはオキサジ アゾール誘導体等が好ましく挙げられる。8-ヒドロキ シキノリンまたはその誘導体の金属錯体の例としては、 オキシン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキ シキノリン)のキレートを含む金属キレートオキサノイ ド化合物等が挙げられる。これらの化合物は一種で用い てもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

### 【0116】(D) 陽極

陽極は、素子中に正孔を注入するための電極であり、この陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V以上)金

属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、A u 等の金属、C u I、ITO(インジウムチンオキシド)、S n O2、Z n O等極性透明材料が挙げられる。陽極は、これらの電極との電性透明材料が挙げられる。陽極は、これらの電極との電性を形成することにより作製できる。陽極となる率をより発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに、膜厚は、材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。

### 【0117】(E)陰極

陰極は、素子中に電子を注入するための電極であり、この陰極としては、仕事関数の小さい(4 e V以下)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするもの等が用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銀合金、アルミニウムーリチウム合金、AI/AI2 O3 積層体、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

【0118】陰極は、これらの電極物質を用いて、真空蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成することにより作製できる。陰極となる電極より発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また電極としてのシート抵抗は100 $\Omega$ /ロ以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 $\pi$ mの範囲で選ばれる。

### 【0119】〔3〕有機EL素子の作製

次に、有機EL素子の好ましい作製方法を説明する。先ず、適当な基板上に、所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を、10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成して、陽極を作製する。次に、この陽極上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、2層以上の有機発光層、電子注入層の各材料からなる薄膜をそれぞれ成膜する。

【0120】これらの薄膜の作製方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法が好ましい。成膜法として蒸着法を採用する場合、蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なるが、一般に、蒸着源のボート加熱温度50~400℃、真空度10-6~10-3Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0121】有機発光層に蛍光性物質をドーピングする

方法としては、例えば、有機ホスト物質との共蒸着法を 挙げることができる。具体的には、真空蒸着装置内に2 つの抵抗加熱ボートを用意し、その一方に有機ホスト物 質を入れ、他方にドーパントとなる蛍光性物質を入れ、 2つのボートを同時に加熱してこれらの物質を同時に蒸 着することにより、蛍光性物質を有機発光層中にドーピ ングできる。

【0122】これらの有機化合物層を形成した後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、10 nm~1 μm、好ましくは、50~200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により成膜して陰極を形成し、所望の有機EL素子を得る。なお、この有機EL素子の作製においては、作製順序を逆にして、基板上に陰極を設けるた後、前記の層を逆の順番で積層して作製することも可能である。

【0123】このようにして得られた有機EL素子に、 直流電圧を印加する場合には、陽極を十、陰極を一の極 性として電圧3~40∨程度を印加すると、発光を観測 できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れ ずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する 場合には、正極が十、負極が一の状態になったときのみ 発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。 【0124】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

### 〔寒施例1〕

### (1) 有機EL素子の素子構成

図4には、本実施例の有機EL素子7が示されている。この有機EL素子7は、陽極71および陰極72間に有機化合物層73を挟持した素子構成を有し、透明なガラス基板79上に形成されている。陽極71は、ガラス基板79上に成膜され、この陽極71上に有機化合物層73が積層され、その上に陰極72が設けられている。有機化合物層73は、陽極71の上に成膜された正孔社入層81と、この上に積層された正孔輸送層82と、この正孔輸送層82の上に積層された有機発光層としての第一発光層83および第二発光層84と、陰極72側の第二発光層84の上に積層された電子注入層85とからなり、電子注入層85の上に陰極72が成膜されている。

### 【0125】(2)有機EL素子の作製

このような本実施例1の有機EL素子は、次のような手順で作製した。すなわち、25mm×75mm×11mmサイズのガラス基板上にITO電極を120nmの厚さで成膜したものを透明支持基板とした。この基板をイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間超音波洗浄した。その後、乾燥窒素を吹き付けて基板表面からイソプロピルアルコールを除去したのち、紫外線/オゾン洗浄を行った。

【0126】洗浄した透明支持基板を、市販の真空蒸着 装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定す るとともに、モリブデン製の抵抗加熱ポートを7つ用意 した。これらのボートには、それぞれ、正孔注入材料と しての4、4'ーピス [N、Nージー (mートリル) ア ミノ】-4"-フェニルートリフェニルアミン(以下、 TPD74と略記)500mg、正孔輸送材料としての 4. 4'-ビス (N-フェニル-N-(1-ナフチル) -4-アミノフェニル]トリフェニルアミン(以下、T PD78と略記) 500mg、第一発光層の発光材料 (有機ホスト物質) としての9、10-ジ〔4-(2、 2'ージフェニルビニルー1ーイル)フェニル]アント ラセン(DPVDPAN。構造式は前記(2)) 100 mg、第一発光層の蛍光性物質としての4.4'ーピス 〔2-(4-(N, N-ジフェニルアミノ) フェニル) ビニル〕ビフェニル(以下、DPAVBiと略記)10 Omg、第二発光層の発光材料(有機ホスト物質)とし ての4、4'''ーピス(2、2ージフェニルビニル) ー(2', 2''ージフェニルクォーターフェニレン) (以下、DPVDPQPと略記、構造式は前記(3 1)) 100mg、第二発光層の蛍光性物質としての3 - (2'ーペンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノク マリン(以下、クマリン6と略記)、電子注入材料とし てのトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム (以下、Alqと略記) 100mgを入れた。

【0127】そして、真空チャンパー内を1×10<sup>-4</sup>P aまで減圧した後、先ず、TPD74入りのボートを加熱してTPD74を透明支持基板上(ITO電極上)に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。次いでTPD78入りのボートを加熱してTPD78を蒸発させ、正孔注入層の上に膜厚20nmの正孔輸送層を成膜した。続いて、DPVDPAN入りのボートとDPAVBi入りのボートとを同時に加熱して、DPVDPANよびDPAVBiを同時に蒸発させ、正孔輸送層上に、膜厚20nmの第一発光層を積層蒸着した。なお、第一発光層におけるDPVDPANとDPAVBiとの重量比は40:1であった。

【0128】続いて、DPVDPQP入りのボートとクマリン6入りのボートとを同時に加熱して、DPVDPQPおよびクマリン6を蒸発させ、第一発光層上に、膜厚20nmの第二発光層を積層蒸磨した。なお、第二発光層におけるDPVDPQPとクマリン6との重量比は40:1であった。この後、AIq入りのボートを加熱して、AIqを第二発光層上に堆積させ、膜厚20nmの電子注入層を成膜した。

【0129】次に、この成膜した基板を真空槽から取り出し、上記電子注入層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。続いて、アルミニウムとリチウムからなるリチウム濃度5原子%の合金母材を陰極形成用の蒸着材料として用い、蒸着時

の真空度1×10<sup>-4</sup>Pa、蒸着速度0.5~1.0nm /秒の条件で蒸着し、膜厚150nmの陰極を形成した。

【0130】このようにして、DPVDPAN中に青色 蛍光性物質としてのDPAVBiをドーピングした第一 発光層と、DPVDPQP中に蛍光性物質としてのクマ リン6をドーピングした第二発光層とが、正孔輸送層お よび正孔注入層と電子注入層とを介して陽極と陰極で挟 持された有機EL素子を作製した。

#### 【0131】(3)有機EL索子の発光試験

(2)で得られた本実施例1の有機EL素子について、発光状態、初期性能、および半減時間(半減寿命)を調べた。すなわち、有機EL素子に、ITO電極を正、AIーLi合金電極を負にし、6 Vの直流電圧を印加したところ、均一な青緑色発光が得られた。初期性能は、印加電圧6 V、電流密度2.0 mA/cm²、輝度210cd/m²であり、発光効率は10.05cd/Aと記数率であった。また、目視および輝度計(ミノルタ社製、CS-100)で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。そして、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素で、初期輝度100cd/m²で窒素で、ででで、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素で、ででで、で変素で、ででで、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素が、発光の均一性に優れていた。そして、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素が、発光の変化もないことが確認された。

【0132】 〔実施例2〕 本実施例2では、前記実施例1において、第二発光層の有機ホスト物質として、DPVDPに代えて、4、4′ーピス(2、2ージジフェニルビニル)ー2′、7′ージフェニルー4′、5′、9′、10′ーテトラヒドロピレン(DPVDPTHPy。構造式は前記(40))を使用した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子について、前記実施例1と同様の方法で発光試験をしたところ、均一な青緑色発光が得られた。また、発光面内に無発光点は見られず、寿命試験後も発光色の変化はなかった。発光効率および寿命についての

結果を表2に示す。

【0133】 [実施例3] 本実施例3は、第一発光層に 育色蛍光性物質をドーピングするとともに第二発光層に 橙色(赤色系)蛍光性物質をドーピングする実験であ る。すなわち、本実施例3では、前記実施例1におい て、第二発光層のホスト物質として、DPVDPQPに 代えて、4,4'ーピス(2,2ージフェニルピニル) ーターフェニレン(DPVTP)を使用し、クマリン6 に代えて橙色蛍光物質であるルブレンを用いた以外は、 実施例1と同様の方法により有機EL素子を作製した。 得られた有機EL素子について、実施例1と同様の方法 で発光試験をしたところ、均一な白色発光が得られた。 また、発光面内に無発光点は見られず、寿命試験後も発 光色の変化はなかった。発光効率および寿命についての 結果は、表2に示す。

【0134】 〔比較例1〕本比較例1では、前記実施例1において、第一、第二発光層の作製時、蛍光性物質であるDPAVBiおよびクマリン6を省略した以外は、実施例1と同様の方法により有機EL素子を作製し、同様の方法で発光試験をした。その結果を表2に示す。

【0135】〔比較例2〕実施例1において、DPVDPANの代わりにTPD78を用いて第一発光層を形成した以外は、実施例1と同様にして、有機EL素子を作製し、同様の方法で発光試験をした。なお、第一発光層におけるTPD78とDPAVBiとの重量比は、実施例1と同じく40:1であった。発光試験の結果を表2に示す。

【0136】〔比較例3〕実施例1において、DPVDPANの代わりにDPVDPQPを用いて第一発光層を形成し、DPVDPQPの代わりにDPBDPANを用いて第二発光層を成膜した以外は、前記実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、同様の方法で発光試験を行った。発光試験の結果を表2に示す。

【0137】 【表2】

	第一発光層の	第二発光層の	発化外容	其命	電子银和力	付게(古 うジャル
	有機ホスト物質	有協士スト物質	(cd_/A)	伊茅助	の差の	の差
实验到1	DPVDPAN	DPVDPQP	10.05	8200	-0.10	0. 26
実施到2	DPVDPAN	DPVDPTHPy	9. 2	9000	0.12	0.36
<b>契約</b> 3	DPVDPAN	DPVTP	8.1	18000	0.10	0. 20
比较到1	DPVDPAN°	DPVDPQP*	2.5	1500	-0.10	0. 26
此終902	TPD78	DPVDPQP	4. 3	2300	0. 20	0.46
出總913	DPVDPQP	DPVDPAN	4.5	1300	0.10	-0.26

- (1) (第二発光層の有機ホスト物質の電子観印力) (第一発光層の有機ホスト物質の電子観印力)
- (2) (第二発光層の有機ホスト物質のはとは、デジャル) (第一発光層の有機ホスト物質のはとは、デジャル)
- (3) 蛍光性物質のドーピングなし

【0138】また、各実施例および各比較例で用いた有機ホスト物質の電子親和力およびイオン化ポテンシャルを表3に示す。

【0139】 【表3】

有機発光層の 有機ホスト物質	電子親和力 (eV)	イオン化ポテンシャル (e V)
DPVDPAN	2.70	5.60
DPVDPQP	2.60	5.86
DPVDPTHPy	2.82	5.96
DPVTP	2.80	5.80
TPD78	2.40	5.40

【0140】表2および表3より、比較例2、3と比較 して、実施例1~3では、同等以上の発光効率が達成さ れるとともに、大幅な長寿命化が達成されることが確認 された。第一、第二発光層の蛍光性物質を省略した比較 例1と実施例1とを比較すると、比較例1の方が発光効 率が低く、寿命も短い。このことから、蛍光性物質のド ーピングが、発光効率の向上と長寿命化の両方に寄与す ることが確認された。また、比較例2と実施例1とを比 較すると、有機発光層を構成する有機発光材料の電子親 和力を全て2.6 e V以上とすることで、より高効率で 長寿命な有機EL素子が得られることがわかる。しかし ながら、第1発光層として電子親和力2. 6 e V以下の ものを用いても寿命的に良好な素子も得られることが示 されている。さらに、比較例3と実施例1とを比較する と、高効率化および長寿命化を実現するためには、第二 発光層のイオン化ポテンシャルを第一発光層のイオン化 ポテンシャルよりも大きくすることが必須であることが わかる。

【0141】ところで、実施例1~3の有機EL素子の性能は比較例1~3より優れることは、前記のとおりであるが、実施例1~3を比較したとき、実施例1よりも実施例2、3の方がさらに優れている。この理由として、実施例2、3では、第一発光層よりも第二発光層を構成する有機ホスト物質の方が電子親和力が大きいのに対して、実施例1では第一発光層を構成する有機ホスト物質の方が電子親和力が大きいことが考えられる。このため、実施例2、3では有機発光層への電子の注入性がより改善され、発光効率が向上したものと考えられる。また、有機発光層への電子の注入性がより改善されたった。有機発光層への電子の注入性がより改善されたった。有機発光層への電子の注入性がより改善された。とで、有機発光層内の正孔と電子の存在量がより均衡とで、有機発光層内の正孔と電子の存在量がより均衡なエネルギー移動が行われるため、更なる長寿命化を実現できたと考えられる。

【0142】〔実施例4〕本実施例4は、第一発光層に 育色蛍光性物質および橙色蛍光性物質をドーピングする とともに第二発光層に緑色蛍光性物質をドーピングする 実験である。本実施例4では、前記実施例1において、 以下の点を変更した以外は、実施例1と同様にして有機 EL素子を得た。

【0143】すなわち、抵抗加熱ボートを8つ用意し

て、前記実施例1と同様に、7種類の材料をそれぞれボートに入れるとともに、橙色蛍光性物質としてのルブレンを単独でボートに入れた。そして、前記実施例1と同様にして、正孔注入層および正孔輸送層の成膜を行った後、DPVDPAN入りのボート、DPAVBi入りのボートを加熱して、DPVDPAN、DPAVBiおよびルブレンを同時にを発きせて、正孔輸送層上に膜厚20mmの第一発光層を積層した。なお、第一発光層におけるDPVDPANとDPAVBiとルブレンとの重量比は40:1:1であった。この後、前記実施例1と同様にして、第二発光層、電子注入層および陰極を積層して本実施例4の有機EL素子を得た。

【0144】得られた有機EL素子について、発光状態、初期性能、および半減時間(半減寿命)を調べた。すなわち、有機EL素子に、ITO電極を正、AI-Li合金電極を負にし、6Vの直流電圧を印加したところ、均一な白色発光が得られた。初期性能は、印加電匠6V、電流密度2.0mA/cm²、輝度170cd/m²であり、発光効率は8.5cd/Aと高効率でありた。また、目視および輝度計(ミノルタ社製、CS-10)で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。そして、この素子を、初期輝度100cd/m²で窒素気流下にて定電流駆動したところ、輝度が50cd/m²になるまでの半減時間は7300時間であった。また、発光色の変化もないことが確認された。

【0145】 【実施例5】本実施例5では、前記実施例4において、第二発光層の有機ホスト物質として、DPVDPQPに代えて、前記実施例2で用いたDPVDPTHPy(構造式は前記(40))を使用した以外は、実施例4と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子について、前記実施例4と同様の方法で発光試験をしたところ、均一な白色発光が得られた。また、発光面内に無発光点は見られず、寿命試験後も発光色の変化はなかった。発光効率および寿命についての結果を表4に示す。

【0146】 [実施例6] 本実施例6では、前記実施例4において、第二発光層のホスト物質として、DPVD

PQPに代えて、前記実施例3で用いたDPVTPを使用した以外は、実施例1と同様の方法により有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子について、実施例1と同様の方法で発光試験をしたところ、均一な白色発光が得られた。また、発光面内に無発光点は見られず、寿命試験後も発光色の変化はなかった。発光効率および寿命についての結果は、表4に示す。

【0147】 [比較例4] 実施例4において、以下の点を変更した以外は、前記実施例4と同様にして有機EL

素子を得た。すなわち、第一発光層の蛍光性物質を省略し、これを第二発光層とした。正孔輸送材料であるTPD78とともにルブレンを蒸発させて正孔輸送層にルブレンをドーピングし、これを第一発光層とした。そして、前記実施例4と同様にして発光試験を行った。その結果を表4に示す。

[0148]

【表4】

	第一発光層の 有機ホスト物質	第二発光層の有機ポスト物質	<del>発送</del> 準 (cd/A)	寿命 (時間)	電子機切り の差"	は火はずシントル の差で
安絕列4	DPVDPAN	DPVDPQP	8. 5	7300	-0.10	0. 26
実施到5	DPVDPAN	DPVDPTHPy	6. 4	5200	0.12	0.36
美經76	DPVDPAN	DPVTP	9.0	17000	0.10	0. 20
世級14	TPD78	DPVDPAN®	3. 0	1800	_	_
契約7	TPD78	DPVDPAN	6. 2	4700	+0.30	0. 20

- (1) 第二発光層の有機ホスト物質の電子観和力) 第一発光層の有機ホスト物質の電子観和力)
- ② 第二発光層の有機ホストや質の付えばデジィル) 第一発光層の有機ホスト物質の付えばデジィル)
- (4) 蛍光性物質のドーヒング

【0149】表4より、実施例4~6と比較例4とを比較すると、実施例4~6の白色発光素子は、長寿命、高効率であるのに対し、比較例4では、第一発光層は、電子親和力が2.4 e Vで2.6 e Vよりも低いTPD78により構成され、この層のみにルブレンを添加しているため、電子が注入されにくく、劣化が生じやすくなって、素子が短寿命になることがわかる。また、表4より、第一発光層として電子親和力が2.4 e Vと2.6 e Vより低いTPD78を用いて、第一、第二発光層とも蛍光物質を添加すれば寿命が長くなることが判明した。

【0150】 [実施例7] 実施例7では、実施例4において、第一発光層の材料をTPD78、第二発光層の材料をDPVDPANとした。TPD78の電子親和力は2.4 eVであり、第一層目は2.6 eV以下の電子親和力であり、第二層目は2.6 eV以上の電子親和力であった。そして、第二発光層に添加する蛍光物質としては、クマリン6にかえてルブレンとした。実施例7より、少なくとも一層の発光層が電子親和力2.6 eV以上であれば、かなりの効率と寿命が実現できることがわかる。

### [0151]

【発明の効果】本発明によれば、陽極および陰極間に複数層の有機発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、複数層の有機発光層を、陽極側から陰極側に向かってイオン化ポテンシャルが大きくなるように積層することで、電子と正孔とを確実に有機発光層で再結合させることができるから、素子を高効率に発光

させることができるとともに優れた色安定性が得られる。また、正孔の陰極側への通過を防止できるので、素子の長寿命化を図ることができる。

【0152】そして、少なくとも一層の有機発光層を構成する有機発光材料の電子親和力を2.6 e V以上とすることで、有機発光層への電子の注入を阻害する電子注入障壁を低くでき、有機発光層へ電子を容易に注入できるから、発光効率を高めることができる。さらに、有機発光層全体に対して複数種類の色系統が異なる蛍光性物質をドーピングすることで、所望の色の発光が得られる上、有機発光層に注入される正孔と電子の均衡がよくなるから、素子の発光効率や寿命を改善できる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の発光層近傍におけるエネルギー レベルの位置関係を示す概念図。

【図2】本発明の有機EL素子の発光層近傍におけるエネルギーレベルの位置関係の特に好ましい態様を示す概念図。

【図3】本発明の有機EL素子の発光層近傍におけるエネルギーレベルの位置関係の好ましい態様を示す概念

【図4】本発明の実施例1の有機EL素子の素子構成を示す図。

#### 【符号の説明】

- 1 電子注入レベル
- 2 正孔注入レベル
- 3 伝導レベル
- 4 価電子レベル

- 7 有機EL素子
- 31 第一発光層の伝導レベル
- 32 第二発光層の伝導レベル
- 4.1 第一発光層の価電子レベル
- 42 第二発光層の価電子レベル
- 5 1 第一発光層と第二発光層の電子親和力の差
- 52 第二発光層の電子親和力と電子注入レベルの差
- 61 第一発光層のイオン化ポテンシャルと正孔注入レ

ベルの差

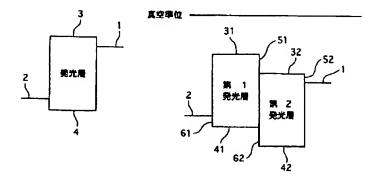
62 第一発光層と第二発光層のイオン化ポテンシャル

の差

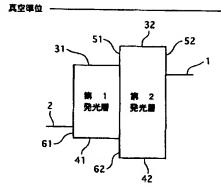
- 71 陽極
- 72 陰極
- 73 有機化合物層
- 79 透明基板
- 81 正孔注入層
- 82 正孔翰送層
- 83 第一発光層 (有機発光層)
- 84 第二発光層(有機発光層)
- 85 電子注入層

【図1】

【図2】







【図3】

